

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015660710

WPI Acc No: 2003-722897/ 200369

XRAM Acc No: C03-199024

Thermoplastic polyurethane used for molding and preparing films, is based on reaction of aliphatic diisocyanate with isocyanate-reactive compounds in presence of tin octoate and/or a bismuth catalyst

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ARENZ S; BRAND J D; LEBERFINGER M; SCHOLZ G

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10109302	A1	20020905	DE 1009302	A	20010226	200369 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1009302 A 20010226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10109302	A1	6	C08G-018/42	

Abstract (Basic): DE 10109302 A1

NOVELTY - Thermoplastic polyurethane (A) based on reaction of (i) aliphatic diisocyanate (I) with (ii) isocyanate-reactive compounds (II) of molecular weight 500-8000 and optionally (iii) a chain-extension agent (III) of molecular weight 60-499, in presence of tin(II) octoate (IV) and/or a bismuth catalyst (V).

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (a) injection moldings, extrudates and films formed from (A);
- (b) process for producing (A); and
- (c) use of (IV) and/or (V) as catalyst for preparing thermoplastic polyurethanes with improved resistance to hydrolysis and temperature.

USE - (A) is used to produce a wide range of injection moldings and extrusions, particularly vehicle components such as shock absorbers; door seals; air-bag covers, but also drinks containers, and films.

ADVANTAGE - The specified catalysts produce polymers with better stability against hydrolysis, temperature (50-130degreesC) and intense sunlight.

pp; 6 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred materials: (II) is (i) a polyester prepared by reacting butane and hexane diols with adipic acid or (ii) a poly(tetrahydrofuran) of molecular weight 750-2500.

Preferred preparation: To produce a hard (A), the (II):(III) mole ratio is 1:0.5-8, especially 1:1-4, with ratio isocyanate groups:reactive hydrogen atoms in (II) and (III) 0.8-1.2, especially 0.9-1:1. Typically the components are supplied to an extruder, individually or as a mixture, at 100-250, preferably 140-220, degreesC. Films of (A) are produced by the sinter method, particularly where (A), comminuted to particle size 100-500 micron, is processed at 180-280degreesC. Optionally before or after comminution, the polymer is treated with gas at 70-160degreesC to eliminate volatile components (to improve surface appearance and reduce fogging).

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred materials: (III) is ethylene glycol; butane or hexane diols; 1,4-bis(hydroxy(m)ethyl)benzene and/or 1,4-bis(2-hydroxyethoxy)benzene. (I) is any standard (cyclo)aliphatic diisocyanate, especially hexamethylene-1,6-diisocyanate and (V) is the 2-ethylhexanoate, octoate or neodecanoate.

Title Terms: THERMOPLASTIC; POLYURETHANE; MOULD; PREPARATION; FILM; BASED; REACT; ALIPHATIC; ISOCYANATE; REACT; COMPOUND; PRESENCE; TIN; OCTOATE; BISMUTH; CATALYST

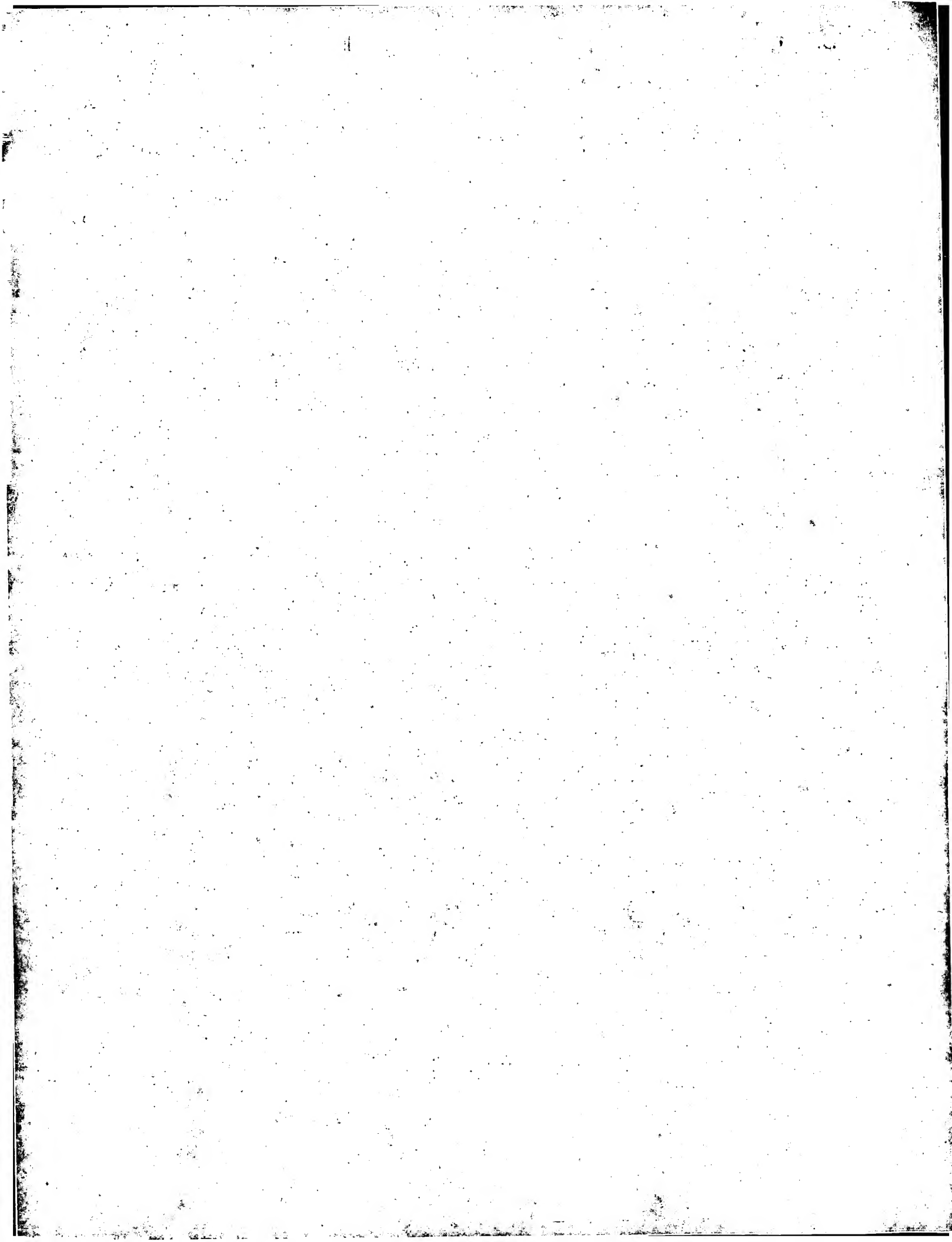
Derwent Class: A25; A95

International Patent Class (Main): C08G-018/42

International Patent Class (Additional): B29C-045/00; B29C-047/00;

C08G-018/22; C08G-018/24; C08G-018/48; C08J-005/18

File Segment: CPI





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 101 09 302 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 101 09 302.0
⑳ Anmeldetag: 26. 2. 2001
㉓ Offenlegungstag: 5. 9. 2002

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 G 18/42
C 08 G 18/22
C 08 G 18/24
C 08 G 18/48
C 08 J 5/18
B 29 C 45/00
B 29 C 47/00

DE 101 09 302 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Leberfinger, Marcus, 49124 Georgsmarienhütte,
DE; Scholz, Günter, Dr., 49448 Lemförde, DE; Arenz,
Stefan, Dr., 49090 Osnabrück, DE; Brand, Johann
Diedrich, Dr., 49448 Lemförde, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Thermoplastische Polyurethane auf der Basis aliphatischer Isocyanate
- ⑤⑦ Thermoplastische Polyurethane, basierend auf der Umsetzung von (a) aliphatischen Diisocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 sowie gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 bis 499 in Gegenwart von Zinn-(III)-Dioktoat und/oder Wismutkatalysatoren als (d) Katalysatoren.

DE 101 09 302 A 1

- [0001] Die Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Polyurethane basierend auf der Umsetzung von (a) aliphatischen Diisocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 sowie gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 bis 499 in Gegenwart von Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutkatalysatoren, insbesondere Wismutcarboxylate als (d) Katalysatoren. Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser thermoplastischen Polyurethane und deren Verwendung.
- [0002] Thermoplastische Polyurethane, im Folgenden auch als TPU bezeichnet, und Verfahren zu deren Herstellung sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Diese TPU sind teilkristalline Werkstoffe und gehören zu der Klasse der thermoplastischen Elastomere. Sie zeichnen sich unter anderem durch gute Festigkeiten, Abriebe, Weiterreißfestigkeiten und Chemikalienbeständigkeit aus, und können in nahezu beliebiger Härte durch geeignete Rohstoffzusammensetzung hergestellt werden. Zusätzlich bieten TPU den Vorteil einer kostengünstigen Herstellung, beispielsweise mit dem Band- oder dem Reaktionsextruderverfahren, die kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden können, und die einfache Thermoplastverarbeitung.
- [0003] DE-A 197 57 569 offenbart aliphatische, emissionsfreie, sinterfähige thermoplastische Polyurethanformmassen die ausschließlich aus linearen, aliphatischen Komponenten hergestellt werden.
- [0004] TPU auf Basis insbesondere aliphatischer Isocyanate haben außerdem den Vorteil einer besonders guten Lichtechtheit. Diese aliphatischen TPU finden zunehmend Anwendung bei der Herstellung von lichtstabilen und farbechten Formteilen wie z. B. Spritzgußteilen jeglicher Form, Folien, Schläuche, Kabel oder Sinterfolien wie etwa Oberflächen von Instrumententafeln. Gerade für den Einsatz als durchgängige Folie auf Armaturenbrettern, hinter denen sich Airbags befinden, werden hohe Ansprüche an die Materialeigenschaften gerade bei hohen Temperaturen und einer starken Sonneneinstrahlung gestellt.
- [0005] Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, die Beständigkeit von aliphatischem TPU gegen Hydrolyse und Vergilbung bei hohen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C, und einer starken Sonneneinstrahlung zu verbessern. Dabei sollten die TPU auch bei niedrigen Temperaturen über sehr gute Eigenschaften verfügen.
- [0006] Diese Aufgabe könnte durch die eingangs dargestellten thermoplastischen Polyurethane gelöst werden.
- [0007] Erfindungsgemäß werden somit als Katalysatoren (d) Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismut-Katalysatoren insbesondere Wismutcarboxylate eingesetzt. Als Wismut-Katalysatoren kommen dabei beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Wismuttri(2-ethyl-hexanoat) (Carboxylat), Wismutoktoat und/oder Wismutneodekanoat.
- [0008] Solche Wismut-Katalysatoren sind z. B. bei den Firmen Shepherd oder Worlee-Chemie GmbH kommerziell erhältlich.
- [0009] Bevorzugt werden als (d) Katalysatoren Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismut-Carboxylate wie Wismut-tri(2-ethyl-hexanoat) eingesetzt.
- [0010] Wie in den Beispielen anschaulich nachgewiesen wird, konnte durch die Verwendung von Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutcarboxylate als (d) Katalysatoren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen die Hydrolysebeständigkeit und Temperaturstabilität im Vergleich zu Katalysatoren, die üblicherweise in aliphatische PUR eingesetzt werden, deutlich erhöht werden.
- [0011] Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen sind dem Fachmann allgemein bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch die Umsetzung von (a) Diisocyanaten, im vorliegenden Fall aliphatischen Diisocyanaten, mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 bis 499, (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfsstoffen, wobei erfindungsgemäß als (d) Katalysatoren Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutcarboxylate eingesetzt werden. Bevorzugt werden als (a), (b) und gegebenenfalls (c) ausschließlich aliphatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen eingesetzt.
- [0012] Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1 : 0,5 bis 1 : 8, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPUs mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.
- [0013] Die Umsetzung kann erfindungsgemäß bei einer Kennzahl von 0,8 bis 1,2 : 1, bevorzugt bei einer Kennzahl von 0,9 bis 1 : 1 erfolgen. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten Gruppen, d. h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c).
- [0014] Die Herstellung der thermoplastischen Polyurethane erfolgt nach den bekannten Verfahren üblicherweise im One-shot- oder Prepolymerv Verfahren auf der Bandanlage oder auf dem Reaktionsextruder. Hierbei werden die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) gemeinsam oder in bestimmter Reihenfolge vereinigt und zur Reaktion gebracht.
- [0015] Beim Reaktionsextruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z. B. bei Temperaturen von 100 bis 250°C, vorzugsweise 140 bis 220°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.
- [0016] Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPU, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Kunststoffteilen oder Folien kann beispielsweise durch allgemein bekannte Extrusion, durch üblichen Spritzguß oder auch, insbesondere im Falle der Folien, durch das bekannte Sinterverfahren erfolgen.
- [0017] Dieses bevorzugte Sinterverfahren zur Herstellung von TPU-Folien erfolgt üblicherweise derart, indem man nach der Umsetzung der Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) in Gegenwart von gegebenenfalls (d) und/oder (e) die thermoplastischen Polyurethane auf eine Korngröße von 50 bis 1000, bevorzugt 50 bis 800, besonders bevorzugt 100 bis 500 µm zerkleinert und die zerkleinerten thermoplastischen Polyurethane bei einer Temperatur von 180 bis 280°C zu den gewünschten Produkten verarbeitet. Das TPU kann vor der Vermahlung vorzugsweise durch Compoundierung über ein Farbmasterbatch eingefärbt werden. Die Zerkleinerung kann hierbei bevorzugt etwa durch Kaltmahlung erfolgen.

Während oder nach der Mahlung können dem TPU-Pulver Additive wie z. B. Rieselhilfsmittel zugegeben werden. Nach diesem bevorzugten Sinterverfahren, daß auch als Powder-Slush-Verfahren bekannt ist, kann das TPU auf die auf eine Temperatur von 160 bis 280°C, bevorzugt 190 bis 250°C, erhitzte Oberfläche eines Formwerkzeuges in einer für die gewünschte Foliendicke ausreichenden Menge aufgetragen und geschmolzen werden, wobei überschüssiges TPU-Pulver wieder entfernt werden kann. Die TPU-Pulver schmelzen auf der erwärmten und bevorzugt beheizbaren Oberfläche zu den gewünschten Folien, und können beispielsweise nach dem Abkühlen des Formwerkzeuges entnommen werden. Die erfindungsgemäßen TPU-Folien weisen bevorzugt eine Dicke von 0,3 bis 3 mm auf. Derartige Folien sind insbesondere zur Hinterschäumung mit Polyurethanschaumstoffen geeignet und finden wie bereits dargestellt somit insbesondere Verwendung im Automobilbau, beispielsweise als Oberflächen von Instrumententafeln oder Türseitenteilen. Die Oberflächen sind hierbei oft genarbt und weisen bzgl. Haptik und Optik eine lederähnliche Struktur auf. Die Rieselhilfsmittel sind als Hilfsmittel, die dem TPU zugegeben werden, nicht mit den Hilfs- und Zusatzstoffen (e) zu verwechseln, die bei der Produktion der TPU eingesetzt werden können.

[0018] Bevorzugt können die TPU vor der Zerkleinerung oder nach der Zerkleinerung bzw. Mahlung und somit vor der Verarbeitung zu den Folien mit einem Strom aus bevorzugt inertem Gas, bevorzugt heißem Gas, behandelt werden. Durch dieses Durchströmen des TPU mit einem Gas, beispielsweise Luft oder Stickstoff, beispielsweise für 1 bis 20 Stunden bei bevorzugt 70 bis 160°C, werden aus dem thermoplastischen Polyurethan flüchtige Substanzen, beispielsweise cyclische Produkte mit einem Molekulargewicht von 200 bis 2000 der Reaktion der Komponenten (a), (b) und (c), insbesondere (a) und (c), mit einem Gas ausgeblasen. Durch diese Behandlung wird der Gehalt an flüchtigen Verbindungen in den TPU zusätzlich erniedrigt, was sich nicht nur positiv auf die Oberflächenoptik, sondern auch positiv bei den Foggingwerten bemerkbar macht. Gleichzeitig können durch diesen Schritt aber auch niedermolekulare Anteile ausgeblasen werden, die nicht als Nebenreaktionsbestandteile der Polyaddition entstanden sind, sondern Bestandteile der Ausgangsrohstoffe sind. Dies können z. B. lineare und cyclische Oligomere des eingesetzten Polyols, z. B. des Polyester-Polyols sein. Bevorzugt bläst man somit vor der Verarbeitung zu Folien flüchtige Substanzen aus dem thermoplastischen Polyurethan mit einem Gas aus.

[0019] Das Verhältnis (Kennzahl) der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten (b) und (c), wobei gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen entsprechend ihrer Funktionalität gegenüber Isocyanaten gezählt werden, beträgt bevorzugt 0,8 bis 1,2 : 1, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1 : 1. Über diese Kennzahl kann das Fließverhalten des TPU gezielt eingestellt werden. Die Einstellung eines sehr guten und optimalen Fließverhaltens für die thermoplastische Verarbeitung im Powder-Slush- oder Sinter-Verfahren kann vorteilhaft sein, da bei diesem Verfahren im Gegensatz zur Extrusion oder Spritzguß das Material ohne Friktions- oder Schereintrag verarbeitet wird. Aus diesem Grund wird besonders bevorzugt ein Isocyanatunterschuß eingestellt, daß heißt insbesondere wird ein Verhältnis (Kennzahl) der Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten (b) und (c) von 0,95 bis 0,99 : 1 verwendet. Auf diese Weise läßt sich den Schmelzindex bestimmt nach DIN ISO 1133 gezielt einstellen. Ein derartiges Powder-Slush-Verfahren ist beispielsweise in der EP-B 399 272, Spalte 12, Zeile 22 bis 47, sowie der DE-A 197 57 569, Seite 3, Zeile 51 bis 63 beschrieben, wobei diese Beschreibungen Inhalt der vorliegenden Erfindung ist.

[0020] Die Extrusion und der Spritzguß von TPU sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Als spritzgegossene Kunststoffteile sind in dieser Schrift alle Formen von Bauteilen, Gegenständen und Formen zu verstehen, die erfindungsgemäß mittels Spritzguß hergestellt werden können. Die Spritzgußverarbeitung kann auf üblichen, dem Fachmann bekannten Anlagen erfolgen. Die Verarbeitungstemperaturen liegen üblicherweise bei 150°C bis 230°C. Durch die gezielte Einstellung eines niedrigen Molekulargewichtes, einerseits über die Kennzahl oder/und über den Einsatz von Kettenabbruchsmitteln, können Spritzgußtemperaturen von 150°C bis 200°C vorzugsweise von 150°C bis 180°C realisiert werden.

[0021] Unter dem Begriff Kunststoffteile sind beispielsweise Schläuche, Kabelummantellungen, Stoßfängerleisten, Automobilantennen und -halterungen, Außenspiegelfußdichtungen, Türgriffe und -dichtungen, Lampendichtungen, Scheibenumspritzungen, Lautsprecherabdeckungen, Lüftungsteile, Dreh- und Schaltknöpfe, Türablagen, Armlehnen, Airbagabdeckungen, Pralltöpfe, Getränkehalter und Instrumententafeln zu verstehen. Als Kunststoffteile sind Karosserieaußenteile und Automobilinterieurteile besonders bevorzugt. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Oberflächenfolien auf Armaturenblechern von Automobilen.

[0022] Die bei der Herstellung der TPUs üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

a) Als aliphatische Diisocyanate (a) werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat. Bevorzugt wird Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI) als aliphatisches Diisocyanat (a) eingesetzt.

b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können allgemein bekannte Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,6, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2 eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole. Bevorzugt werden als (b) Polyesterdiole eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von Butandiol und Hexandiol als Diol mit Adipinsäure als Dicarbonsäure, wobei das Gewichtsverhältnis von Butandiol zu Hexandiol bevorzugt 2 zu 1 beträgt. Bevorzugt als (b) ist des weiteren Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 750 bis 2500 g/mol, bevorzugt 750 bis 1200 g/mol. Durch diesen Einsatz von Polytetrahydrofuran des angegebenen Molekulargewichtes können die Materialeigenschaften des TPU bei tiefen Temperaturen, d. h. zwischen -50°C und 0°C deutlich verbessert, d. h. die Elastizität deutlich erhöht wer-

den.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4, und/oder Hexandiol und/oder Di- und/oder Tri-oxyalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Oxyalkylrest, bevorzugt entsprechende Oligo-Polyoxypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können. Als Kettenverlängerer können auch 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-benzol (1,4-BHMB), 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-benzol (1,4-BHEB) oder 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol (1,4-HQEE) zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden als Kettenverlängerer Ethylenglykol und Hexandiol, besonders bevorzugt Ethylenglykol.

d) Gegebenenfalls können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren weitere Katalysatoren eingesetzt werden, welche die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, beispielsweise übliche tertiäre Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndilaurat oder die Zinn-dialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxyverbindung (b) eingesetzt.

e) Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (d) auch übliche Hilfsstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze, Oxidation oder Verfärbung, Schutzmittel gegen mikrobiellen Abbau, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher.

[0023] Neben den genannten Rohstoffen (a)–(e) können auch Kettenabbruchsmittel eingesetzt werden mit einem Molekulargewicht von 46 bis 499. Solche Kettenabbruchsmittel sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. Monoalkohole. Durch solche Kettenabbruchsmittel kann das Fließverhalten gezielt eingestellt werden.

[0024] Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf und stellen das Zahlenmittel des Molekulargewichtes dar.

[0025] Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

TPU-Herstellung

[0026] 1000 Gew.-Teile eines Polyesterpolyols (Butandiol/Hexandiol-Adipat; Molekulargewicht 2000; OH-Zahl = 56,1) wurden bei 80°C mit 118 Gew.-Teilen Monoethylenglykol, je 0,5% Tinuvin® 328, Tinuvin® 622 LD, Irganox® 1010, Elastostab® H01 und dem Katalysator in einem Gefäß unter Rühren vereinigt. Anschließend wurden bei 80°C unter kräftigem Rühren 396 Gew.-Teile Hexamethyldiisocyanat in einem Guss zugegeben. Erreicht das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 110°C, so wurde die Masse in eine Schale ausgegossen und die Reaktion bei 80°C für 15 h im Temperofen vervollständigt.

[0027] Die ausreagierte Schwarte wurde im Anschluß granuliert, getrocknet und thermoplastisch verarbeitet.

[0028] In den Beispielen eingesetzte Katalysatoren:

Beispiel 1:		0 ppm
Beispiel 2:	Zinndioktoat (SDO)	64 ppm
Beispiel 3:	Wismutcarboxylat (K-Kat 348)	57 ppm
Beispiel 4:	ibutylzinndilaurat (DBTL)	100 ppm
Beispiel 5:	Dimethylzinndilaurat (Formrez UL28)	87 ppm

[0029] Es wurden hierbei auf das Metall des Katalysators äquivalente Mengen an Katalysator eingesetzt.

[0030] Zur Prüfung der Hydrolyse- und Temperaturstabilität wurden S2-Prüfkörper der Dicke 2 mm eingesetzt. Die Hydrolysestabilität wurde zeitabhängig nach Lagerung der verschiedenen Prüfkörper bei 80°C in Wasser anhand der Parameter "Reißdehnung" und "Zugfestigkeit" bestimmt. Die Vergilbung der Prüfkörper wurde in einem Thermotest durch Lagerung der verschiedenen Prüfkörper bei 130°C zeitabhängig anhand des Yellownessindex (YI) gemessen (ASTM D1925).

Reißdehnung, Angaben in %

[0031] Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer der Lagerung der Prüfkörper im Wasser.

DE 101 09 302 A 1

Beispiel	1	2	3	4	5
Katalysator	-	SDO	K-Kat 348	DBTL	Formrez UL28
Zeit (Tage)					
0	760	850	870	840	820
7	740	630	730	430	30 (zerstört)
14	720	600	680	(zerstört)	
21	640	410	550		
28	640	100 (zerstört)	180		
35	260		(zerstört)		
42	40 (zerstört)				

Zugfestigkeit, Angaben in N/mm²

[0032] Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer der Lagerung der Prüfkörper im Wasser.

Beispiel	1	2	3	4	5
Katalysator	-	SDO	K-Kat 348	DBTL	Formrez UL28
Zeit (Tage)					
0	15	17	19	22	24
7	15	13	15	10	3 (zerstört)
14	14	12	13	(zerstört)	
21	13	10	11		
28	12	5 (zerstört)	6		
35	7		(zerstört)		
42	3 (zerstört)				

Vergilbung im Thermostest, Angabe des Yellownessindex, YI

[0033] Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer der Lagerung der Prüfkörper bei 130°C.

Beispiel	1	2	3	4	5
Katalysator	-	SDO	K-Kat 348	DBTL	Formrez UL28
Zeit (Stunden)					
0	4,9	7,6	8,3	6,1	8,2
100	10,3	7,5	8,9	15,9	21,3
300	16,9	14,7	13,6	27,3	26,3
500	28,3	22,5	23,1	36,4	68,5

[0034] Es wurde überraschend gefunden, dass der eingesetzte Katalysator einen wesentlichen Einfluss auf Vergilbung bei thermischer Belastung und auf die Hydrolysestabilität besitzt.

[0035] Durch die Katalysatoren Zinndioctoat (Zinn (II)-salz) und Wismutcarboxylate kann für die TPU eine deutlich verbesserte Temperatur- und Hydrolysestabilitäten erreicht werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polyurethane basierend auf der Umsetzung von (a) aliphatischen Diisocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 sowie gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 bis 499 in Gegenwart von Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutkatalysatoren als (d) Katalysatoren.
2. Thermoplastische Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Polyurethane auf Polyestern als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) basieren, die erhältlich sind durch Umsetzung von Butandiol und Hexandiol als Diol mit Adipinsäure als Dicarbonsäure.
3. Thermoplastische Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Polyurethane auf Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 750 bis 2500 g/mol als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindung basieren.
4. Thermoplastische Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Polyurethane auf Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-benzol, 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-benzol oder/und 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol als Kettenverlängerer (c) basieren.
5. Spritzgegossene Kunststoffteile auf der Basis von thermoplastischen Polyurethanen gemäß Anspruch 1.
6. Extrudierte Kunststoffteile auf der Basis von thermoplastischen Polyurethanen gemäß Anspruch 1.
7. Folien auf der Basis von thermoplastischen Polyurethanen gemäß Anspruch 1.
8. Folien gemäß Anspruch 7 hergestellt nach dem Sinterverfahren.
9. Stoßfängerleisten, Automobilantennen und -halterungen, Außenspiegelfußdichtungen, Türgriffe und -dichtungen, Lampendichtungen, Scheibenumspritzungen, Lautsprecherabdeckungen, Lüftungsteile, Dreh- und Schaltknöpfe, Türablagen, Armlehnen, Airbagabdeckungen, Pralltöpfe, Getränkehalter und Instrumententafeln auf der Basis von thermoplastischen Polyurethanen gemäß Anspruch 1.
10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen, wobei die thermoplastischen Polyurethane basieren auf der Umsetzung von (a) aliphatischen Diisocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 in Gegenwart von (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 60 bis 499 und gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als (d) Katalysatoren Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutkatalysatoren einsetzt.
11. Verwendung von Zinn-(II)-Dioktoat und/oder Wismutkatalysatoren als (d) Katalysatoren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen mit einer verbesserten Hydrolyse- und Temperaturbeständigkeit.